

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-134057

(43)Date of publication of application : 06.06.1988

(51)Int.Cl. B01J 23/22

B01D 53/36

(21)Application number : 61-280856

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 27.11.1986

(72)Inventor : NOJIMA SHIGERU

IIDA KOZO

SETO TORU

MITSUOKA SHIGEAKI

OBAYASHI YOSHIAKI

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR DENITRIFICATION OF FLUE GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve denitrification activity and to permit suppression of said reaction as well by depositing a vanadium compd. which is an active metal component into a catalyst carrier surface layer at a high concn. within 200 μ m of the surface layer.

CONSTITUTION: V2O5 which is a main active component is thinly and uniformly deposited, within 200 μ m from the catalyst surface layer, on the V2O5/TiO2 denitrification catalyst which reduces the NOx in the exhaust gas contg. NOx by adding ammonia to acid exhaust gas so as to provide the pollution-free gas. High concn. V2O5 is eventually incorporated within 200 μ m of the catalyst surface and the content in the bulk is correspondingly decreased. The initial activity of the denitrification reaction is thereby improved and the activity against catalyst poisoning is maintained as well, by which the durability is improved and the side reaction is suppressed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-40957

(24) (44)公告日 平成6年(1994)6月1日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| B 0 1 J 23/30 | Z A B A | 8017-4G | | |
| B 0 1 D 53/36 | Z A B | 9042-4D | | |
| | I 0 2 C | 9042-4D | | |

発明の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願昭61-280856

(22)出願日 昭和61年(1986)11月27日

(65)公開番号 特開昭63-134057

(43)公開日 昭和63年(1988)6月6日

(71)出願人 999999999

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

(72)発明者 野島 繁

広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 飯田 耕三

広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 瀬戸 徹

広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74)復代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

審査官 中田 とし子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排煙脱硝触媒の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】窒素酸化物を含有する排ガスにアンモニアを添加して、窒素酸化物を還元無害化する $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ 系排煙脱硝触媒の製造方法において、 TiO_2 系担体にW成分を担持して焼成し、次いで、V成分蒸気と接触させ焼成することにより、触媒全体に0.2~0.45wt%の V_2O_5 を含有させ、触媒表面にV化合物の高濃度層を設けることを特徴とする排煙脱硝触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は電力用大型ボイラ等の燃焼炉等から排ガス中の窒素酸化物除去に適用される触媒の製造方法に関する。

【従来の技術】

排ガス脱硝触媒としては、酸化チタンやアルミナなどを

2

担体として、それらにバナジウム、タングステン、鉄、銅などの活性金属を担持したものが知られている。しかしこれらの触媒は従来、各種活性金属塩の水溶液あるいは有機溶媒に溶解した溶液をペレット形状、ハニカム形状に成型した担体を含浸あるいは混練する方法、または粉末状の担体に溶液を含浸あるいは混練した後、ペレット形状、ハニカム形状に成型する方法によつて製造されている。

とりわけ、 $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ 系脱硝触媒は排ガス中の脱硝作用($4NO+4NH_3+O_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O$)を促進し、一方副反応である SO_x の酸化反応やアンモニアの分解反応等を抑制するなど、高性能な排煙脱硝触媒として使われている。通常、担体に担持する V_2O_5 量は0.1wt%~5.0wt%、 WO_3 量は3wt%~20wt%が広く適用されている。ただし、 V_2O_5 量を増加させることにより脱硝活性が向上するが、

SOxの酸化力も激しくなるため上記担持範囲にV₂O₅量が限定されている。

しかし、脱硝活性を向上させようとするときSOxの酸化能が顕著となり、さらに、ボイラー原料燃料種によつては、排ガス中に砒素化合物等の触媒被毒物質が存在する場合があります。触媒への堆積により、細孔の閉塞や触媒活性点の消失が生じ、触媒活性が急速に低下する欠点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は従来の排煙脱硝触媒の欠点を解消し脱硝反応の初期活性を向上させ被毒物質が触媒に堆積後も触媒活性を維持する耐久性を有し、SOxの酸化等の副反応を抑制する排煙脱硝触媒を製造する方法を提供しようとするものである。

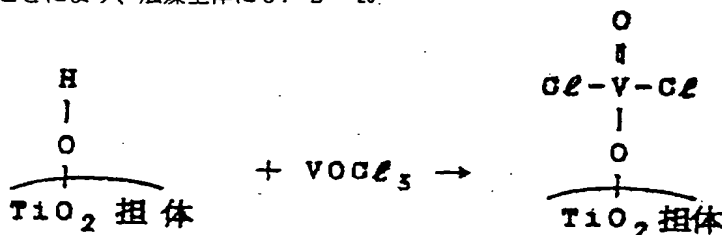
〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、窒素酸化物を含有する排ガスにアンモニアを添加して、窒素酸化物を還元無害化するV₂O₅/WO₃/TiO₂系排煙脱硝触媒の製造方法において、TiO₂系担体にW成分を担持して焼成し、次いで、V成分蒸気と接触させ焼成することにより、触媒全体に0.2

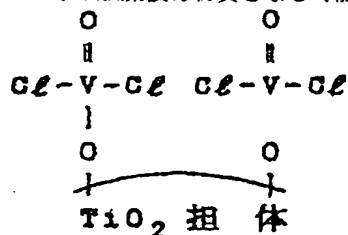
～0.45wt%のV₂O₅を含有させ、触媒表面にV化合物の高濃度層を設けることを特徴とする排煙脱硝触媒の製造方法である。

本発明者らはV₂O₅-WO₃-TiO₂系触媒にて脱硝反応(4NO+4NH₃→4N₂+6H₂O)とSO₂の酸化反応(2SO₂+O₂→2SO₃)の反応速度を比較検討したところ、脱硝反応の方が段然、反応が速いことを見出した。そして、ハニカム形状の触媒では、脱硝反応は触媒表面層だけで十分反応が進行し、一方、SO₂の酸化反応は触媒のバルク内部まで反応に関与していることがわかった。

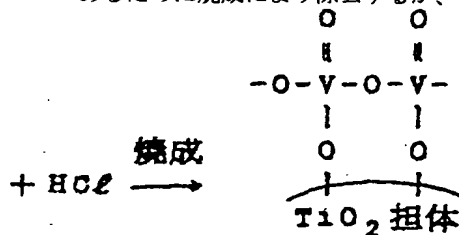
それゆえに、脱硝活性を向上させ、副反応を今までのままに抑えた触媒を調製するために触媒の表面層に主要な活性成分であるV₂O₅を薄く均一に担持させれば良いことを見出した。とりわけ、表面層200μm以内にV₂O₅を高濃度で担持することが好ましい。また表面層に均一に薄くV₂O₅を担持する手法としては気相蒸着法(CVD法)を応用することができる。TiO₂担体とVOCl₃との反応は次のように進行する。なお、担体表面の酸素は水素を結合しており、酸性点の役割をする。



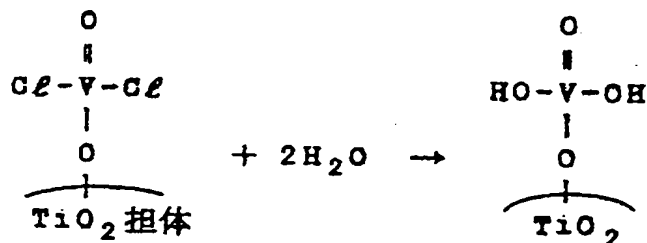
この反応生成物中のCl等は触媒被毒物質となる可能性が



あるために焼成により除去するか、



加水分解により除去する。



このように、表面層に担持されたV₂O₅は全て活性体としての機能を有し、その結果、少量のV₂O₅を表面層に薄く担持させるだけで十分な脱硝活性を確保することができ、副反応の抑制も可能とした。

〔作用〕

本発明の気相担持法(CVD法)によつてバナジウムをハニカム形状、ペレット形状の担体の表面層に200μm以内に高濃度で担持した触媒は従来の含浸法による担

体のバルク内部にまで担持した触媒に比べ、 SO_x の酸化能はほとんど変わらずに低く抑えたままであるが、脱硝作用は大幅に向上する。

本発明の触媒調製法ではタングステンの担持法は通常の含浸法により行われ、パラタングステンアンモニウム水溶液等を所定濃度に調節し、担体を溶液中に浸漬した後乾燥、焼成する。一方、気相担持するバナジウム化合物は常温にて液体物質である VOCl_3 、 VC1_4 、 VOBr_3 また固体状態の VC1_3 、 VC1_2 、 VOCl_2 、 VBr_3 等が挙げられ、いずれも気相状態にて担体に接触させてVを表面層に担持する。

担体は100℃ないし800℃の範囲内の温度、好ましくは150℃ないし700℃の温度にて気相バナジウム化合物を反応せしめ表面層にバナジウムを担持することが望ましい。

以下に本発明を実施例により詳しく説明する。

〔実施例1〕

TiO_2 換算濃度15%の TiOSO_4 水溶液1500gを20℃以下に冷却し、15%アンモニア水を徐々に加えてpHを8にして中和する。生成する水酸化チタン沈殿物を過し、液に ΔSO_4^{2-} マイオンが検出されなくなるまで水洗する。乾燥後、500℃で3時間空気中で焼成し、約200gの酸化チタン粉末を得た。

この酸化チタン80重量部に酸性白土15重量部、グラスファイバー5重量部を加え、水を加えて混練機によつてよく混合した後、適当な水分とした後、ハニカム成型機にて、穴の形状を正方形とし、目開き60mm、壁厚1.35mmのハニカム状に成型した。乾燥後500℃で3時間焼成した。このハニカム担体を担体1とする。このハニカム担体1の飽和含水量を測定した後、 WO_3 の重量部で担体1に対して10wt%担持されるように、パラタングステンアンモニウム水溶液に担体1を浸漬し、乾燥後500℃、3時間焼成した。次に、この WO_3 - TiO_2 試料を400℃一定の反応炉中に置き、常温にて液体バナジウム化合物である VOCl_3 に N_2 キャリアーガスを40ml/分で吹き込み、生じた VOCl_3 蒸気を炉中に20分間供給した。さらに、反応炉から触媒を取り出し、空気中で500℃、3時間焼成し、得られた触媒Aの表面層200μm以内の V_2O_5 担持量は0.95wt%であり、バルク内部の V_2O_5 担持量は0.32wt%であつた。

〔実施例2〕

V原料として VOBr_3 を用いた他は実施例1と同様の方法で触媒を調製し、触媒Bを得た。触媒Bの表面層200μm以内の V_2O_5 担持量は1.01wt%でありバルク内部の V_2O_5 担持量は0.38%であつた。

〔実施例3〕

V原料として VC1_2 原料を用い、実施例1と同様の方法で触媒を調製し、触媒Cを得た。触媒Cの表面層200μm以内の V_2O_5 担持量は0.89wt%でありバルク内部の V_2O_5 担持量は0.36wt%であつた。

〔実施例4〕

VOCl_3 をV原料に用い、実施例1で示した VOCl_3 蒸気処理10分間、および30分間行い、各々触媒D、Eを得た。触媒D、Eの表面層200μm以内の V_2O_5 担持量は0.53wt%、1.35wt%であり、バルク内部の V_2O_5 担持量は0.22wt%、0.43wt%であつた。また、実施例1で示した VOCl_3 蒸気処理を、 WO_3 - TiO_2 試料を500℃一定の反応炉中に置いて供給し、触媒Fを得た。この触媒Fの表面層200μm以内の V_2O_5 担持量は1.21wt%であり、バルク内部の V_2O_5 担持量は0.29wt%であつた。

〔比較例1〕

実施例1と同様の手法で調製した WO_3 - TiO_2 試料にメタバナジン酸アンモニウム水溶液を含浸、乾燥500℃、3時間焼成することにより、バルク内部の V_2O_5 担持量は0.4wt%、0.8wt%、2.0wt%、1.0wt%の触媒a、b、c、dを得た。これらの触媒a、b、c、dは200μm以内の表面層の V_2O_5 担持量がバルク内部と同一であつた。

〔比較例2〕

実施例1と同様の手法で調製した WO_3 - TiO_2 試料を室温の反応炉に置いて、 VOCl_3 を N_2 キャリアーガスにより2/分で5分間吹き込んだ。その後、触媒を反応炉から取出して空気中で500℃、3時間焼成した。得られた触媒eのバルク内部及び200μm以内の表面層 V_2O_5 担持量はともに0.95wt%であつた。

脱硝性能試験

実施例1～4で得た触媒A、B、C、D、E、Fと比較例1、2で得た触媒a、b、c、d、eを表1に示す条件にて脱硝性能試験を行つた。初期活性及び5000時間使用後の試験結果を表2に示した。

触媒活性試験

さらに、各調製触媒A、B、C、D、E、F a、b、c、d、eに対して触媒の被毒物質である砒素酸化物蒸気を含むガスを表3に示す条件にて5000時間処理し、その処理後の触媒活性を測定した。触媒活性試験は表1の条件で行い、試験結果を表4に示す。

バナジウムの分布状態の分析

担体上に担持された V_2O_5 量のラインプロファイルを求めるために、触媒Cと触媒bの壁厚1.35mmのハニカムについてX線マイクロアナライザーによりVの分布状態を分析した。その分布曲線を第1図に示す。横軸はハニカムの厚さ方向を示し、縦軸はVの含有量である。(a)は触媒CについてVの分布状態を示したもので、200μm以内の表面層に V_2O_5 が多量に結合していることがわかる。一方、(b)は触媒bについてのもので、表面層とバルク内部で V_2O_5 の含有量に変化がないことがわかる。

表1、表3の結果から明らかなように気相担持法(CVD法)により、 V_2O_5 を触媒担体の表面層に均一に薄く担持した触媒(触媒A、B、C、D、E、F)は含浸法による従来法触媒(触媒a、b、c、d、e)に比べて明らかに初期活性が向上し、 As_2O_3 等の被毒物質堆積後においても脱硝活性が維持でき、耐久性の向上を図ること

ができ、さらに、SOxの酸化等の副反応を抑制した状態で脱硝反応を行うことができることが明白となった。

【発明の効果】

本発明は上記構成を採用することにより、触媒表面200 μ m以内に高濃度のV₂O₅を含有し、バルク内部の含有量を低下させることにより、脱硝反応の初期活性を向上させ、触媒被毒に対しても活性を維持し、耐久性を向上させるとともに、副反応を抑制することを可能にした。

【図面の簡単な説明】

第1図(a)(b)はハニカム触媒の断面方向におけるV₂O₅含有量の分布状態を示した図で、(a)は触媒Cについて(b)は触媒bについてのものである。

表

1

| 触媒形状 | | 5cm×5cm×20cmハニカム形状 |
|---------------------|------------------|-----------------------|
| ガス量 | | 300N m^3 /hr |
| 温度 | | 380℃ |
| NH ₃ /NO | | 1.0 |
| ガス組成 | NO | 200ppm |
| | NH ₃ | 200ppm |
| | SO ₂ | 800ppm |
| | O ₂ | 5% |
| | CO ₂ | 12% |
| | H ₂ O | 10% |
| | N ₂ | 残部 |

表

2

| | 触媒 | | 脱硝率(%) | |
|-----|-------|---|--------|-----------|
| | 触媒No. | 表面層200 μ m内V ₂ O ₅ 濃度(V ₂ O ₅ バルク内部濃度)wt% | 初期活性 | 5000時間使用後 |
| 実施例 | 触媒A | 0.95 (0.32) | 96 | 82 |
| | 触媒B | 1.01 (0.38) | 94 | 81 |
| | 触媒C | 0.89 (0.36) | 93 | 81 |
| | 触媒D | 0.53 (0.22) | 89 | 82 |

表

4

| | 触媒 | | 脱硝率%(SO ₂ 酸化率%) | | As ₂ O ₃ 堆積量 (wt%) |
|-----|-------|--|----------------------------|--|---|
| | 触媒No. | 表面層200 μ m V ₂ O ₅ 濃度(V ₂ O ₅ バルク濃度) | 5000時間 | As ₂ O ₃ 含有ガス処理後 | |
| 実施例 | 触媒A | 0.95 (0.32) | 78 | (0.5) | 0.38 |
| | 触媒B | 1.01 (0.38) | 74 | (0.4) | 0.32 |
| | 触媒C | 0.89 (0.36) | 73 | (0.3) | 0.36 |
| | 触媒D | 0.53 (0.22) | 76 | (0.4) | 0.37 |

| | 触媒 | | 脱硝率(%) | |
|-----|-------|---|--------|-----------|
| | 触媒No. | 表面層200 μ m内V ₂ O ₅ 濃度(V ₂ O ₅ バルク内部濃度)wt% | 初期活性 | 5000時間使用後 |
| 比較例 | 触媒E | 1.35 (0.43) | 92 | 83 |
| | 触媒F | 1.21 (0.29) | 94 | 81 |
| | 触媒a | 0.4 (0.4) | 78 | 60 |
| | 触媒b | 0.8 (0.8) | 83 | 58 |
| | 触媒c | 2.0 (2.0) | 84 | 56 |
| | 触媒d | 10.0 (10.0) | 90 | 61 |
| | 触媒e | 0.95 (0.95) | 89 | 75 |

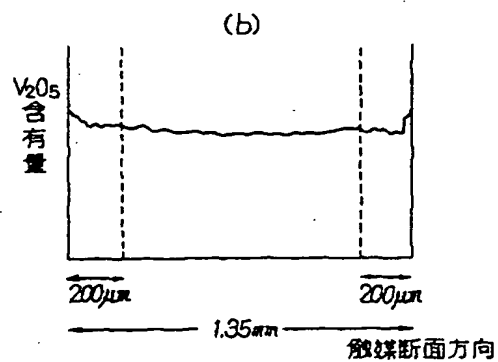
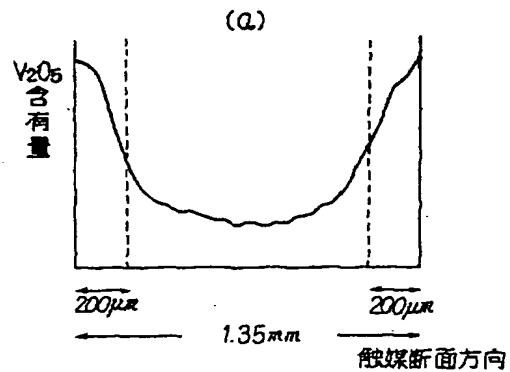
表

3

| 温度 | | 380℃ |
|--------|--------------------------------|-----------------------|
| ガス量 | | 300N m^3 /hr |
| 処理時間 | | 5000hr |
| 処理ガス組成 | As ₂ O ₃ | 20ppm |
| | SO ₂ | 1000ppm |
| | O ₂ | 5% |
| | N ₂ | 残 |

| | 触媒 | | 脱硝率%(SO ₂ 酸化率%) | | As ₂ O ₃ 堆積量 (wt%) |
|-----|-----------|---|----------------------------|--|---|
| | 触媒 No. | 表面層200 μ V ₂ O ₅ 濃度 (V ₂ O ₅ ナールク濃度) | 5000時間 | As ₂ O ₃ 含有ガス処理後 | |
| 比較例 | 触媒E | 1.35 (0.43) | 79 | (0.5) | 0.41 |
| | 触媒F | 1.21 (0.29) | 76 | (0.4) | 0.36 |
| | 触媒a | 0.4 (0.4) | 38 | (1.2) | 0.37 |
| | 触媒b | 0.8 (0.8) | 46 | (2.3) | 0.40 |
| | 触媒c | 2.0 (2.0) | 52 | (3.6) | 0.38 |
| | 触媒d | 10.0 (10.0) | 63 | (6.2) | 0.37 |
| | 触媒e | 0.95 (0.95) | 63 | (3.2) | 0.39 |

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 光岡 薫明

広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 尾林 良昭

広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

(56)参考文献 特開 昭56-168835 (J P, A)
特開 昭63-72342 (J P, A)